







**FILTER FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND ITS PREPARATION****Publication number:** JP3010365 (B)**Publication date:** 1991-02-13**Inventor(s):** FUKUTANI MASANORI, ; MIWA NAOTO, ; ITO KAZUYUKI, ;  
ITO KEIJI**Applicant(s):** NIPPON DENSO CO LTD, ; NIPPON DENSO CO**Classification:****- International:** B01D39/20; B01D46/10; C04B38/00; F01N3/022; B01D39/20;  
B01D46/10; C04B38/00; F01N3/022**- European:** B01D39/20H2B; B01D46/10; C04B38/00B; F01N3/022B**Application number:** JP19840248498 19841124**Priority number(s):** JP19840248498 19841124**Also published as:** JP61129015 (A) JP1753935 (C) DE3541372 (A1) US4632683 (A)**Cited documents:** JP58070814 (A) JP58139717 (A)**Abstract of JP 61129015 (A)**

**PURPOSE:** To obtain a ceramic exhaust gas purification filter capable of holding collection efficiency to a high value from the beginning and low in pressure loss, by providing small pores with a pore size of 5-40µm and large pores with a pore size of 40-100µm to the surface of a filter partition wall in a ratio of 1:5-40. **CONSTITUTION:** A substance generating a liquid phase at the baking temp. of ceramic or less or a substance burning or volatilizing at said temp. is added to a ceramic powder, and a binder and a foaming agent are added thereto other than said substance. The foaming agent is contained in a ratio of 0.3-5wt% and has a particle size before foaming of 5-50µm. The stock mixture is kneaded with water and subjected to extrusion molding while the molded one is dried at 80-100 deg.C and further baked at 1,300-1,450 deg.C for 5-6hr.; A temp. rising speed or a holding time is adjusted so as to sufficiently foam the foaming agent during a plastically deformable state.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

【添付書類】

. /2 2/2

資料 2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-10365

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)2月13日

B 01 D 39/20

D

6703-4D

発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 排出ガス浄化用フィルタおよびその製造方法

審 判 平1-14414

⑯ 特 願 昭59-248498

⑰ 公 開 昭61-128015

⑱ 出 願 昭59(1984)11月24日

⑲ 昭61(1986)6月17日

⑳ 発 明 者 福 谷 正 徳 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 三 輪 直 人 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉒ 発 明 者 伊 藤 和 幸 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉓ 発 明 者 伊 藤 啓 司 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉔ 出 願 人 日本電装株式会社 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 岡 部 隆 外1名  
 ㉖ 審判の合議体 審判長 吉 村 泰 治 審判官 和 田 靖 也 審判官 平 塚 義 三  
 ㉗ 参 考 文 献 特開 昭58-70814 (JP, A) 特開 昭58-139717 (JP, A)

1

① 特許請求の範囲

1 フィルタ基体の軸方向一端で閉口し、該フィルタ基体の他端で閉塞される軸方向に平行な多数の導入通路と、

該一端で閉塞され、該他端で開口する軸方向に平行な多数の排出通路と、

該導入通路および該排出通路の間に位置し、該導入通路と該排出通路を区画する多孔質な隔壁とからなる排出ガス浄化用フィルタにおいて、

該隔壁の少なくとも該導入通路側の表面には、孔径5～40 $\mu$ mの小孔と、孔径40～100 $\mu$ mの大孔からなり、該小孔の数が該大孔の数の5～40倍となるように構成された、該隔壁の内部の内部細孔と連通する表面細孔を具備していることを特徴とする排出ガス浄化用フィルタ。

2 表面細孔の隔壁表面に開口する開口部の面積は、該隔壁の全面積の20～80%を占めている特許請求の範囲第1項記載の排出ガス浄化用フィルタ。

3 隔壁内部に存在する内部細孔の平均孔径は15 $\mu$ mより大きく、かつ累積細孔容積が0.3～0.7立方センチ/平方センチである特許請求の範囲第1項記載の排出ガス浄化用フィルタ。

4 内部細孔は第4図の斜線部で示される範囲の

2

細孔容積の分布を有している特許請求の範囲第1項記載の排出ガス浄化用フィルタ。

5 セラミックス粉末を主体とし結合剤、溶媒などを含有する成形原料を押出成形により互いに隔壁でへだてられた軸の方向に平行な多数の通路を有するハニカム状の成形体を得る押出成形工程と、

該成形体を該溶媒の沸点以下の温度で加熱して該溶媒を除去する乾燥工程と、

10 該溶媒が除去された該成形体を加熱して該隔壁を多孔質としたセラミック焼結体を得る焼結工程とからなる排出ガス浄化用フィルタの製造方法において、

15 前記成形原料中には前記乾燥工程における加熱で膨張する発泡剤が含まれ、該乾燥工程で該発泡剤が膨張することにより前記焼結工程で該隔壁表面に孔径5～40 $\mu$ mの細孔を形成させることを特徴とする排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

20 6 通路は一端で開口し他端で閉塞する導入通路と、該一端で閉塞し他端で開口する排出通路とからなり、該両通路は隔壁をはさんで互いに隣り合うように構成されている特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

7 発泡剤は原料中に0.3～5重量%含まれてい

(2)

特公 平 3-10365

3

る特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

8 発泡剤は100℃以下で発泡する有機発泡剤である特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

9 発泡剤は粒状であり、その粒径は5~20 $\mu$ mである特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は自動車等の内燃機関から排出される排出ガス中のカーボンを主成分とする微粒子物質（パティキュレート）を捕集し、排出ガスを浄化する排出ガス浄化用フィルタに関し、詳しくはハニカム構造を有するセラミック製の排出ガス浄化用フィルタの構造およびその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来ハニカム構造を有する排出ガス浄化用フィルタは、第9図および第10図に示すように互いに隔壁5をへだてた多数の通路1、2を有している。そして円筒状のフィルタの軸方向一端面の該通路の開口を略市松状に閉塞し、この一端面で閉塞されなかった通路の他端面の開口を閉塞した構造のものが用いられている。この排出ガス浄化用フィルタを内燃機関の排気系へ装着すると、一方の端面の導入通路2の開口から通路に入った排出ガスは隔壁4によりそのまま他端面から出られず、該通路を区画構成する多孔質な隔壁5の細孔を通過する。そしてこの細孔によりパティキュレートが捕集され、浄化された排出ガスは隣接する排出通路1を通り他端面の該排出通路1の開口より排出される。

また上記のような排出ガス浄化用フィルタは例えば次のような製造方法によつて製造されている。

タルク、カオリン、アルミナ等を出発原料としたコーゼライト原料等のセラミックス原料粉末にメチルセルローズ等のバインダ、水等の液体および細孔を形成するための添加剤等を加え、ニーダ等で混練機で混練し押出成形材料を調整する。この押出材料を押出成形して格子状の隔壁を形成し、多数の通路を内部に設けた形状の成形体を作成する。次にこれを加熱乾燥した後、成形体の一

4

端面上の通路の開口を上記の混練した材料で適当な厚さに格子状の一つおきに閉塞する。また残りの通路は、前記の閉塞した端面とは異なるもう一方の端面上で同様に閉塞する。以上の様にして得られた成形体を乾燥し、適当な温度で適当な時間焼成して第9図、第10図に示すごとくハニカム構造の排出ガス浄化用フィルタを得ている。そして細孔を形成するための添加剤としては鉄粉、銅粉、ニッケル粉等のセラミックの焼成温度以下で共融あるいは溶融して液相を生じる物質、またはカーボン、ワックス等の燃焼あるいは揮発する物質が使用され、これらの粒径および種類を種々変えることにより所望の細孔を有する隔壁を形成していた。

このような排出ガス浄化用フィルタにおいては、そのフィルタ特性はパティキュレートの捕集効率と、通過する排出ガスの圧力損失によつて規定される。そしてこの相反する特性を最適化するため、排出ガス浄化用フィルタの適用条件に基いて隔壁の細孔径および細孔容積が設計されている。例えば特開昭58-70814号公報にみられるように、隔壁に隔壁の両表面を直接連絡する吹き抜け孔を設け、捕集効率はある程度犠牲にしながらも圧力損失を低下させることを目的としたようなものがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記した従来の排出ガス浄化用フィルタでは捕集効率は使用時間に依存していた。すなわち新しい排出ガス浄化用フィルタを使用した捕集開始時には捕集効率は低い値であり、時間経過とともに隔壁の表面および細孔にパティキュレートが堆積することにより捕集効率が上昇する。そして隔壁の細孔径および細孔容積で決まる捕集効率でほぼ一定値となっていた。従つて新しい排出ガス浄化用フィルタを使用する場合、あるいは捕集したパティキュレートを燃焼等の方法で再生したばかりの排出ガス浄化用フィルタを使用した場合には使用開始から一定時間は捕集効率は最終捕集効率の1/2~1/3と低く、パティキュレートが高濃度含まれる排出ガスが大気中へ放出される不具合があつた。もちろん隔壁の細孔径を捕集すべきパティキュレートの大きさ程度まで小さくすることにより、捕集初期から高い捕集効率を示す排出ガス浄化用フィルタが得られるが、反面圧力損失が時間

(3)

特公 平 3-10365

5

経過とともに急激に上昇し、排出ガス浄化用フィルタとしての寿命が短くなる欠点がある。

本発明は上記問題点に鑑み鋭意研究の結果成されたものであり、上記問題点を改良し、捕集効率が使用時間によらずほとんど一定で高い値を示す排出ガス浄化用フィルタおよびその製造方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

第1の発明の排出ガス浄化用フィルタは、フィルタ基体の軸方向一端で開口し、該フィルタ基体の他端で閉塞される軸方向に平行な多数の導入通路と、

該一端で閉塞され、該他端で開口する軸方向に平行な多数の排出通路と、

該導入通路および該排出通路の間に位置し、該導入通路と該排出通路を区画する多孔質な隔壁とからなる排出ガス浄化用フィルタにおいて、

該隔壁の少なくとも該導入通路側の表面には、孔径5～40 $\mu\text{m}$ の小孔と、孔径40～100 $\mu\text{m}$ の大孔からなり、該小孔の数が該大孔の数の5～40倍となるように構成された、該隔壁の内部の内部細孔と連通する表面細孔を具備していることを特徴とする。

本発明の排出ガス浄化用フィルタは基本的に従来と同形状のセラミック製ハニカム構造体とすることができる。すなわち排出ガスが導入されるフィルタ基体の一端には多数の導入通路が開口している。この導入通路は排出ガスが排出されるフィルタ基体の他端部で閉塞されている。また排出ガスが排出される該他端部には多数の排出通路が開口し、排出ガス導入側の一端にてこの排出通路が閉塞されている。これらの導入通路および排出通路は軸方向に平行に形成され、それぞれが互いに隔壁を介して隣り合うように分布していることが望ましい。すなわち各端面で開口部と閉塞部とが互い違いに形成された市松状となっていることが望ましいがこれに限るものではない。また外形形状、大きさ、および通路の数等は特に限定されず、従来と同様目的、用途に応じて種々選択できる。また各通路の断面形状も、円形、正三角形、正方形、正六角形等種々選択できる。また閉塞部の厚さは特に制限されないが、従来と同様2～10ミリメートルの厚みとすることができる。

本発明の最大の特徴は上記導入通路と排出通路

6

とを区画構成する隔壁の細孔構成にある。すなわち本発明の排出ガス浄化用フィルタの隔壁の表面には孔径5～40 $\mu\text{m}$ の小孔と孔径40～100 $\mu\text{m}$ の大孔とからなる表面細孔が具備されている。そして小孔と大孔の数の比は小孔が大孔の5～40倍となるように構成されている。ここで小孔の数が大孔の数の5倍より少ない場合には捕集開始時の初期の捕集効率が劣り、40倍より多い場合には全体の捕集効率が低下する傾向になり、製造面からみて強度が低下する。

このように構成された表面細孔は隔壁の両面および通路の閉塞部表面に設けることができるが、少なくとも導入通路側表面に設けることが必要である。この場合には隔壁の反対側の表面、すなわち排出通路側表面は従来と同様の細孔としてもよい。この表面細孔は隔壁の内部の内部細孔に連通し、以て隔壁の反対側の表面の細孔と連通している。従って排出ガスは導入通路から隔壁の導入通路側表面に設けられた表面細孔を通り、該隔壁の排出通路側表面の細孔から排出通路を通じて排出されることが可能となる。

また上記表面細孔は該表面細孔を具備する隔壁表面の20～60%の面積を占めるように開口していることが望ましい。この表面細孔の占める面積が20%より少ないと圧力損失が高くなり、60%より多い場合には圧力損失は低下するが捕集効率が劣るようになって好ましくない。

隔壁には上記表面細孔とともに内部細孔が形成されている。この内部細孔は平均孔径は15 $\mu\text{m}$ より大きいことが望ましい。15 $\mu\text{m}$ より小さいと上記表面細孔との連通部分が減少し、圧力損失が高くなる場合がある。従って平均孔径は大きい程良いが通常は導入通路または排出通路の断面の径以内とするのがよい。

内部細孔は累積細孔容積が0.3～0.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ であるのが好ましく、孔径および細孔容積は第4図に示す分布を有していることが望ましい。ここで第4図は各孔径ごとに細孔容積の和を求め、その積分値を示したもので、水銀圧入法で測定される値である。この累積細孔容積が0.3 $\text{cm}^3/\text{g}$ より小さい場合、あるいは各孔径の細孔容積の分布が第4図の範囲より下まわっている場合には、圧力損失が高くなり、0.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ より大きい場合にはあるいは細孔容積の分布が第4図の範囲より止まわって

(4)

特公 平 3-10365

7

いる場合には圧力損失の低下には限界があつてあまり期待できず、排出ガス浄化用フィルタとしての強度および捕集効率に劣るようになる。また隔壁の厚さは種々選択できるが200~400 $\mu\text{m}$ が特に望ましい。この範囲より薄い場合にはフィルタとしての強度が劣り、厚い場合には圧力損失が高くなつて好ましくない。

上記した排出ガス浄化用フィルタを得るための最も好ましい製造方法である第2の発明の排出ガス浄化用フィルタの製造方法を以下に説明する。

すなわち第2の発明の排出ガス浄化用フィルタの製造方法は、セラミックス粉末を主体とする成形原料を押出成形により互いに隔壁でへだてられた軸の方向に平行な多数の通路を有するハニカム状の成形体を得る押出成形工程と、

該成形体を加熱して該隔壁を多孔質としたセラミック焼結体を得る加熱工程とからなる排出ガス浄化用フィルタの製造方法において、

該成形原料中には発泡剤が含まれ、該発泡剤が加熱されて発泡することにより、該隔壁表面に孔径5~40 $\mu\text{m}$ の細孔を形成させることを特徴とする。

本発明に用いられる原料としては、まず基体となるセラミック粉末がある。このセラミック粉末にはコーゼライト、焼成後コーゼライト組成になるように配合したタルク、シリカ、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムの混合物、アルミナ、ムライト、スボジューメン、チタン酸アルミニウム、ユークリプトタイト、炭化硅素、窒化硅素等の従来と同様のセラミック原料を単独であるいは二種以上混合して使用することができる。また内部細孔および主として40 $\mu\text{m}$ 以上の孔径を有する表面細孔を形成するための添加剤として、鉄粉、銅粉、ニッケル粉等の上記セラミック粉末の焼成温度以下で共融あるいは溶解して液相を生じる物質、またはカーボン、ワックス等の焼成あるいは揮発する物質が添加される。この添加剤の種類あるいは粒径の選択および添加量は上記したセラミック粉末の種類あるいは排出ガス浄化用フィルタとしての所望の性能等に鑑みて種々選択することができる。

上記原料には成形体の形くずれを防止するために通常バインダが混合される。このバインダには従来と同様のものが使用でき、メチルセルロー

8

ス、カルボキシ・メチルセルコース、アルギン酸アンモン、ポリビニルアルコール等がある。またグリセリン等の潤滑剤、その他の添加剤を添加することも差し支えない。

5 上記原料にはさらに本発明の特徴である発泡剤が添加される。この発泡剤とは加熱によりそれ自体が体積が数倍以上に膨張するもの、あるいはセラミック原料の焼成温度以下で焼失する物質により形成された中空体等をいい、たとえばブタンガスを熱可塑性樹脂に封入して粒状とした有機発泡剤等を使用することができる。なお発泡剤は後述のように成形体が塑性変形可能な状態で発泡することが望ましい。従つてセラミック原料の焼成温度よりかなり低い温度、好ましくは混練時の液体10 15 の沸点以下（液体が水の場合は100℃以下）で発泡するものを選択するとよい。また炭酸水素塩等の加熱により分解して気体を発生する常温で固体のものをそのまま使用することもできるが、上記状態では成形体の各原料はバインダによつて保持されているのみである。そのため原料粒子どうし10 20 の間隙から、発生した気体が逃げて良好な発泡状態とはならない場合がある。従つて発生した気体を樹脂皮膜の膨張によりある程度保持し、ほぼ均一な発泡容積が得られる上記有機発泡剤を使用するのが望ましい。

上記発泡剤は上記原料中に0.3~5重量%含まれていることが望ましい。0.3重量%より少ないと発泡剤の効果がみられず、5重量%より多い場合には焼成後の強度が低下し、クラックが生ずる場合もある。また上記有機発泡剤は発泡前の粒径が5~50 $\mu\text{m}$ のものが使用できる。特に望ましくは10~20 $\mu\text{m}$ のものを使用するとよい。この粒径が大きい場合には得られる排出ガス浄化用フィルタの初期の捕集効率に劣るようになり、小さ過ぎた場合には発泡剤の発泡力が劣り、望みの小孔を効率よく得ることが困難となり、その結果初期の捕集効率に劣るようになる。

上記したような発泡剤を用いることにより得られる排出ガス浄化用フィルタの隔壁表面および内部に主として孔径5~40 $\mu\text{m}$ の細孔を形成させることが可能となる。また一部40~100 $\mu\text{m}$ の大孔を形成させることもできる。

以下製造方法を工程順に説明する。

本発明にいう押出成形工程は、上記した原料が

(5)

特公 平 3-10365

9

10

ら成形原料および水等の液体をニーダー等で混練後周知のハニカム押出成形機等でハニカム状の成形体を得、希望の寸法に切断するものである。このハニカム状成形体は従来と同様に、互いに隔壁でへだてられた軸方向に平行な多数の通路を有しており、この通路の断面形状は正方形、正三角形、円形等種々の形状をとることができる。

本発明にいう加熱工程は、上記押出成形体から水分等を蒸発させる乾燥工程と、セラミックス粉末を結合する焼成工程とに分けることができる。

本発明の特色をなす発泡剤の発泡は、上記乾燥工程にて生ずることが望ましい。

この乾燥工程は混練時に用いた水等の液体を蒸発させる工程をいい、水の場合にはたとえば80℃～100℃で成形体の大きさに見合った時間保持して乾燥することができる。また焼成工程はセラミックス原料を焼成せしめる工程であり、たとえばコージエライト原料を用いたのであれば1300～1450℃で5～6時間保持するなど従来と同様に行なうことができる。なお、焼成工程では、上記原料のうち、この焼成温度以下で液相を生じる物質、あるいはカーボン等の燃焼あるいは揮発する物質等により成形体内部および表面に細孔が形成される。上記乾燥工程と焼成工程とは途中で成形体が冷却されるような別個の工程としてもよいが、連続的に温度を上昇させて単独の加熱工程とすることもできる。

本発明の特色をなす発泡剤は、上記乾燥工程にて発泡することが望ましい。乾燥工程では成形体は塑性変形が可能であり、従って発泡によつて生ずる応力が塑性変形により吸収されるためにクラック等の障害が起りにくいからである。

また単独の加熱工程の場合には塑性変形可能な間に充分発泡剤が発泡するように昇温速度あるいは保持時間を調整することが望ましい。この発泡剤の発泡により成形体の隔壁表面には細孔あるいは内部が空間である凸部が形成し、焼成により表面に主として孔径5～40μmの細孔が形成する。なおこの場合隔壁内部にも同様の細孔が形成されていることは言うまでもない。

上記の製造方法により得られるハニカム状の排出ガス浄化用フィルタは捕集効率を増大させるために通常多数の通路の開口を互い違いに閉塞する方法が行なわれている。すなわち、通路は一端で

開口し他端で閉塞する導入通路と、該一端で閉塞し他端で開口する排出通路とからなり、該両通路は隔壁をはさんで互いに隣り合うように構成されている。

5 この開口の閉塞に用いる閉塞材としては従来と同様成形体に用いた成形原料と同種のセラミックス原料を用いた混練物を用いることができる。そしてこの閉塞材を成形工程後の成形体の開口に略市松状に詰めて隔壁と一体的に焼結してもよいし、  
10 焼成完了後の開口に閉塞材を略市松状に詰めて再焼成して隔壁と焼結することもできる。なおこの閉塞材は焼成後細孔を具備していなくてもよいが、閉塞材内部および表面に隔壁と同様の細孔を同様に形成することも可能である。

15 上記した製造方法により第1の発明の排出ガス浄化用フィルタを最も効率良く製造することができる。

#### [実施例]

以下実施例により具体的に説明する。なお配合の単位である部はすべて重量部を意味する。

#### 第1実施例

タルク36.8部、水酸化アルミニウム44.4部および溶融シリカ18.8部からなるセラミックス原料100部に対し、カーボン粉末25部、バインダとしてのメチルセルロース9部、発泡剤としてブタンガスを熱可塑性樹脂に封入したもの（マツモトマイクロスフウエアー、松本油脂製薬社製、粒径10～20μm）1.5部をニーダーで10分間乾式混合し、さらに潤滑剤としてグリセリン4部および水30部を加えて混練した。得られた混練物を周知のハニカム押出成形機にて押出成形し、所望の長さに切断後電子レンジで水分の80%以上を蒸発させ、さらに80℃の熱風で3時間乾燥した。この時点において成形体の通路の隔壁表面を電子顕微鏡にて観察し、その写真を第3図に示す。写真から明らか  
30 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 107

(8)

特公 平 3-10365

11

12

表

込み、他端面では該一端面でワックスが押し込ま  
れなかった通路のワックスを同様に内部へ押し込  
んだ。そしてタルク36.8部、水酸化アルミニウ  
ム、44.4部、熔融シリカ18.8部および水50部を混  
練した閉塞材を上記ワックスが内部へ押し込まれ  
た両端面の通路に深さ2〜7mmとなるように充填  
した。そして1400℃で5時間焼成し、ワックスを  
焼失せしめるとともに閉塞材と隔壁とを焼結さ  
せ、外周直径117mm、長さ130mm、通路数200個/  
in<sup>2</sup>、隔壁厚0.3mmの円筒状の実施例1の排出ガス  
5 浄化用フィルタを得た。この時点での隔壁表面の  
電子顕微鏡写真を第1図に、また隔壁断面の電子  
顕微鏡写真を第2図に示す。第1図より隔壁表面  
には孔径約5〜40μmの小孔と孔径約40〜100μm  
の大孔とがほぼ均一に分散しており、小孔の数と  
大孔の数の比は約15:1となっている。ここで孔  
径は各細孔の最大径を測定したものであり、各孔  
の数の比は顕微鏡観察により求めた平均値であ  
る。また第2図より隔壁内部には種々の径の細孔  
が分布しているのが観察される。

この内部細孔の分布を第4図に示す。この曲線  
は水銀圧入法で求めたものであり、平均細孔径は  
40μm、累積細孔容積は0.58cc/gであった。

次に実施例1における発泡剤の添加量を0.3部、  
1.0部、3.0部および5.0部とすること以外は実施例  
1と同一の原料を同量使用し、同様の工程で実施  
例1と同一形状の実施例2、実施例3、実施例4  
および実施例5の排出ガス浄化用フィルタを製造  
した。

また発泡剤を添加しないこと以外は実施例1と  
同一の原料を同量使用し、同様の工程で同一形状  
の従来例1の排出ガス浄化用フィルタを製造し  
た。この従来例1の排出ガス浄化用フィルタにつ  
いて実施例1と同様に乾燥工程後および焼成後の  
隔壁表面を電子顕微鏡観察した。その写真を第1  
1図および第12図にそれぞれ示す。第11図より  
乾燥工程後の隔壁表面には第3図実施例1のよ  
うな

		表面細孔の分布(数の比)		発泡 剤添 加量 (部)
		小孔 (5〜40μm)	大孔 (40〜100μm)	
実施 例	1	15:1		1.5
	2	5:1		0.3
	3	10:1		1.0
	4	30:1		3.0
	5	40:1		5.0
従来例1		1:1		—

凸部は形成されていない。また第12図より焼成  
後の隔壁表面には孔径が約40〜100μmの細孔が  
開口しているのが観察されるが、第1図のような  
孔径5〜40μmの小孔の分布は僅かしかみられな  
い。

得られた実施例2〜実施例5および従来例1の  
20 排出ガス浄化用フィルタについて実施例1と同様  
に表面細孔の孔径の比を電子顕微鏡観察によつて  
求め、表に示す。また実施例2および実施例5の  
排出ガス浄化用フィルタについては実施例1と同  
様に内部細孔の分布を水銀圧入法によつて求め、  
結果を第4図に示す。

#### 試験例

得られた各実施例および従来例1の排出ガス浄  
化用フィルタについて、それぞれ2200ccのデー  
ゼルエンジンの排気系に取り付け、2000回転、6  
kgf・mの負荷条件でエンジンを駆動した場合の  
捕集効率および圧力損失を測定した。なお、フィ  
ルタ入口の排出ガスの温度は300℃である。結果  
を第5図および第6図に示す。

第5図より捕集効率は初期は低い値を示して  
いることがわかる。そして表面細孔のうち小孔の  
数が大孔の数の5倍以上あれば(実施例1〜5)  
初期の捕集効率が60%以上となることが明らかで  
ある。また第6図より実施例の排出ガス浄化用フ  
ィルタは捕集開始後5時間後の圧力損失も約230  
40 mmHg以下と好ましい値を示している。一方従来  
例1の排出ガス浄化用フィルタは初期の捕集効率  
は20%、5時間後の圧力損失は約330mmHgと各実  
施例に比べて著しく劣っている。これは表面細孔  
の分布効果によるものであることは明らかであ

(7)

特公 平 3-10365

13

14

る。

## 第2実施例

本実施例は第1実施例とほとんど同様な構造であるが、比較的捕集効率を低く設計した排出ガス浄化用フィルタに本発明の製造方法を適用したものである。従来捕集効率の比較的低い排出ガス浄化用フィルタとして、導入通路と排出通路の間に介在する隔壁に両通路を直接連通する吹き抜け孔を設けたものであるが（特開昭58-70814号公報）これに本発明を適用したものである。

タルク39.3部、カオリオン45.6部およびアルミナ15.1部からなるセラミックス原料100部に対して、カーボン粉末10部、メチルセルロース24部、粒径44~149 $\mu\text{m}$ の鉄粉7部および第1実施例と同一の発泡剤1.5部を加え、ニーダーで10分間乾式混合した後にグリセリン3部および水を加えて混練した。得られた混練物を第1実施例と同様に押出成形し、同様に切断、乾燥後1380℃で10時間焼成してハニカム構造体を得た。そして第1実施例と同様の閉塞材を使用し、同様の方法で市松状に閉塞し、同様に焼成して第1実施例と同一形状の実施例6の排出ガス浄化用フィルタを得た。

得られた排出ガス浄化用フィルタの隔壁表面を電子顕微鏡にて観察したところ、孔径5~40 $\mu\text{m}$ の小孔の数が孔径40~100 $\mu\text{m}$ の大孔の数の20倍となるように表面細孔が形成されていた。また隔壁には原料中の鉄粉による融点以下によって形成され、隔壁面を直接連通する孔径100~250 $\mu\text{m}$ の吹き抜け孔が設けられていた。なお第1実施例と同様に水銀圧入法を用いて隔壁の内部細孔分布を測定したところ、平均細孔径は15 $\mu\text{m}$ 、累積細孔容積は0.3 $\text{cm}^3/\text{g}$ であった。分布の詳細は第4図に示す。

次に発泡剤を添加しないこと以外は実施例6と同一原料を同量使用し、同様の工程で同一形状の従来例2の排出ガス浄化用フィルタを製造した。この従来例2の隔壁の表面細孔は、孔径5~40 $\mu\text{m}$ の小孔の数3に対し40~100 $\mu\text{m}$ の大孔の数1、100~250 $\mu\text{m}$ の吹き抜け孔1の割合で形成されていた。また隔壁の内部細孔分布は、平均細孔径は13 $\mu\text{m}$ であり、累積細孔容積は0.25 $\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

上記実施例6および従来例2の排出ガス浄化用フィルタはそれぞれ第1実施例と同一条件で捕集

効率および圧力損失が測定され、結果を第7図および第8図に示す。第7図より明らかに捕集初期における捕集効率は実施例6が従来例2より数倍上まわる高い値を示しており、かつ実施例6の圧力損失は第8図より捕集5時間後の圧力損失も従来例2のほとんど同等の性能を示している。これは表面細孔の分布の効果によるものであることは明らかである。また実施例6の隔壁の平均粒径および累積細孔容積は実施例1より小さいにもかかわらず圧力損失は実施例1より低い値を示している。これは吹き抜け孔の存在による効果である。

## [発明の作用効果]

本発明の排出ガス浄化用フィルタは表面細孔の孔径の分布に特徴を有し、この分布の作用により捕集効率を初期から高い値に維持することが可能となり、かつ圧力損失は低い値が維持される。そのため捕集初期にバティキュレートが高濃度含まれる排出ガスが放出される不具合が防止され、捕集時間の経過による圧力損失の上昇も従来と同程度とすることができる。また本発明の排出ガス浄化用フィルタの製造方法では上記表面細孔の分布を発泡剤の添加によつて形成せしめている。従つて工程数も増加することなく、所望の細孔分布を原料の配合を調整するのみで種々得ることができる。さらに本発明の製造方法は捕集効率をある程度犠牲にしたような排出ガス浄化用フィルタについても有効であり、その初期の捕集効率を向上させ安定した捕集効率を有する排出ガス浄化用フィルタを得ることができる。また発泡剤は隔壁内部の内部細孔をも形成するため、カーボン粉末等の添加量を少なくすることが可能であり、カーボン粉末等を多量に添加した場合の不純物増加による融点低下等による障害を防ぐことができる等本発明の効果は大きい。

## 35 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図は本発明の実施例の排出ガス浄化用フィルタの隔壁の電子顕微鏡写真であり、第1図は焼成後の隔壁表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、第3図は乾燥後の隔壁表面の粒子構造を示す斜視電子顕微鏡写真、第2図は隔壁断面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。第4図は本発明の排出ガス浄化用フィルタの隔壁内部の細孔の分布を表わす線図である。第5図、第6図、第7図および第8図は本発明の排出

(8)

特公 平 3-10365

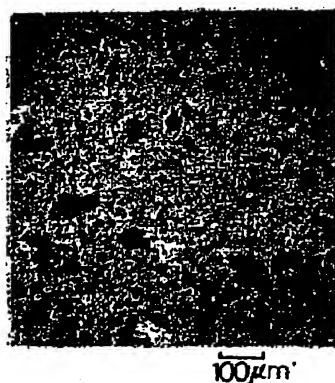
15

16

ガス浄化用フィルタおよび従来の排出ガス浄化用フィルタの捕集効率および圧力損失を測定した結果を示し、第5図、第7図は捕集時間と捕集効率の関係を表わすグラフ、第8図、第9図は捕集時間と圧力損失の関係を表わすグラフである。第8図、第10図、第11図および第12図は従来の

排出ガス浄化用フィルタを示し、第9図はその概略側面図、第10図は第9図のII-II矢視断面図、第11図は隔壁表面の粒子構造を示す斜視電子顕微鏡写真、第12図は隔壁表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

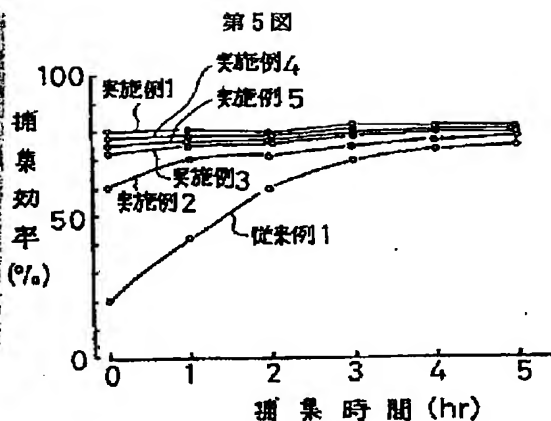
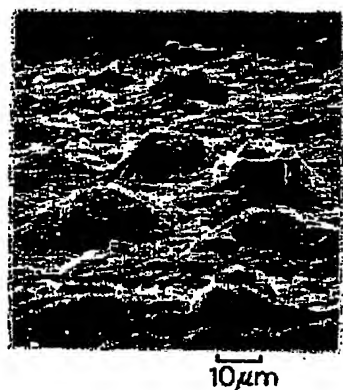
第1図



第2図



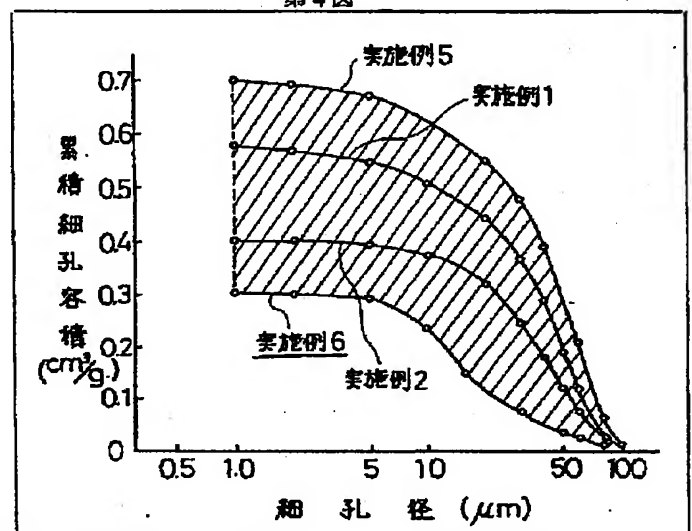
第3図



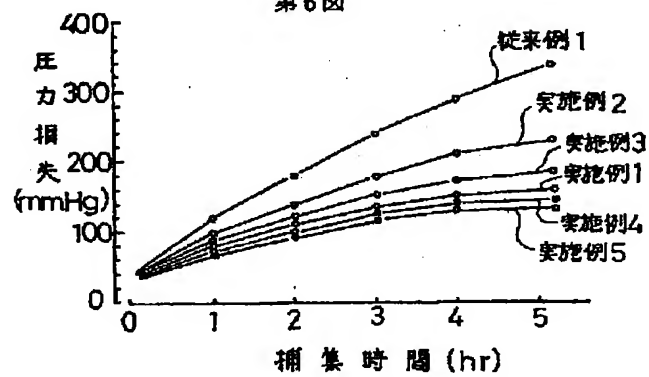
(8)

特公 平 3-10365

第4図



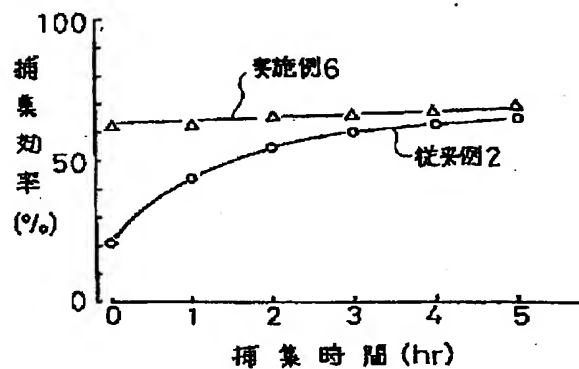
第6図



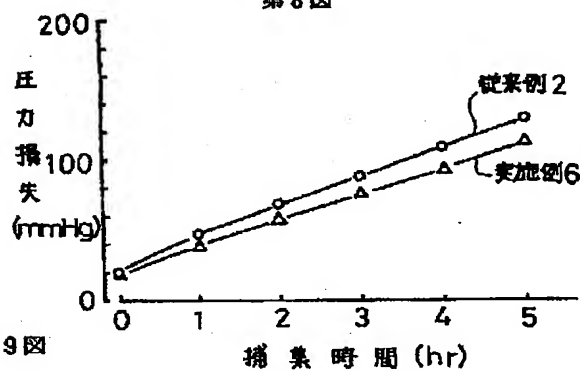
(10)

特公 平 3-10365

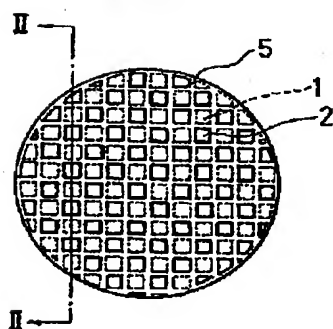
第7図



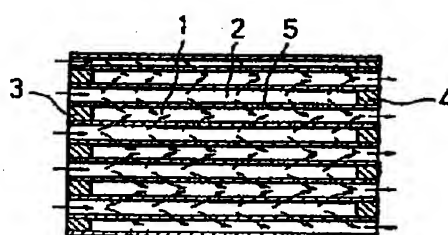
第8図



第9図



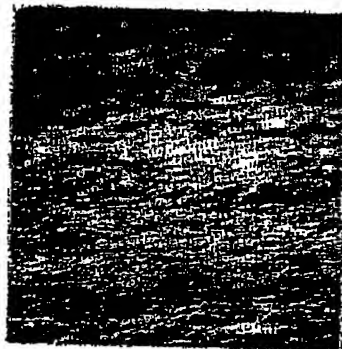
第10図



(11)

特公 平 3-10365

第 11 図



10μm

第 12 図



100μm

## 資料2 別紙

(特公平3-10365 第4図の説明)

(9)

特公 平 3-10365

第4図

